

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

Reference 7

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70680

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl.
C 08 L 71/12
C 08 K 5/54

識別記号
LQM
9167-4J
7167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数4(全9頁)

(21)出願番号 特願平4-33900

(22)出願日 平成4年(1992)2月21日

(31)優先権主張番号 659 819

(32)優先日 1991年2月25日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
GENERAL ELECTRIC COMPANY

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番

(72)発明者 ゲビン・ミッチエル・スノウ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、キャリッジ・ロード、59番

(72)発明者 ゲーリー・チャールズ・デイビス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバニ、フェリシア・コート、5番

(74)代理人 弁理士 生沼 徳二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテルの難燃性増強法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 ポリフェニレンエーテルを該ポリフェニレンエーテル100重量部あたり2乃至15重量部のフェニルシロキサン流体とブレンドすることから成り、フェニルシロキサン流体が約800乃至100,000の範囲の分子量を有し、そして式：

- (a) $(C_6H_5)_2SiO$ 、
- (b) $CH_3(C_6H_5)SiO$ 及び
- (C) $(CH_3)_2SiO$ の化学結合単位から本質的に成り、前記フェニルシロキサン流体中に、(a)、(b)及び(c)の総モル数を基準として20乃至40モル%の(a)、又は40乃至80モル%(b)、又は21乃至79モル%(a)及び(b)が存在する方法。

【効果】 ポリフェニレンエーテルの難燃性を改良し、そしてピーク煙放出速度及び総煙量を低減する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンエーテルを該ポリフェニレンエーテル100重量部あたり2乃至15重量部のフェニルシロキサン流体とブレンドすることから成るポリフェニレンエーテルの難燃性を改良し、そしてピーク煙放出速度及び総煙量を低減する方法であって、前記フェニルシロキサン流体が約800乃至100,000の範囲の分子量を有し、そして式：

- (a) $(C_6 H_5)_2 SiO$,
- (b) $CH_3 (C_6 H_5) SiO$ 及び
- (c) $(CH_3)_2 SiO$

の化学結合単位から本質的に成り、前記フェニルシロキサン流体中に、(a)、(b)及び(c)の総モル数を基準として20乃至40モル%(a)、又は40乃至80モル%(b)、又は21乃至79モル%(a)及び(b)が存在する方法。

【請求項2】 ポリフェニレンエーテルがポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である請求項1記載の方法。

【請求項3】 フェニルシロキサン流体が20乃至40モル%のジフェニルシロキシ単位を含む請求項1記載の方法。

【請求項4】 フェニルシロキサン流体が40乃至80モル%のメチルフェニルシロキシ単位を含む請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】 本発明は、ポリフェニレンエーテルを臨界的モル%の化学結合フェニルシロキサン単位を含むシロキサン流体とブレンドすることによるポリフェニレンエーテルの熱的性質を改良する方法に関する。更に詳しく述べると、本発明方法により提供されるポリフェニレンエーテル-フェニルシロキサン流体ブレンドが、ASTM法E906-83に準拠して試験したときに、何れも低減したピーク煙放出速度及び総煙量を有することが分った。

【0002】 ハーフの米国特許第3,737,479号の明細書に示されている様に、本発明以前に、改良された落錐耐衝撃性を有するポリオルガノシロキサンとポリフェニレンエーテルとの熱可塑性組成物が提供されている。ログレンらの米国特許第4,446,090号及び同4,487,858号の各明細書に、難燃性熱可塑性材料を製造するために高粘度シリコーン流体を熱可塑性ポリマーとブレンドすることが示されている。

【0003】 1989年12月22日付で提出された同時継続中の米国特許出願第07/455,122号の明細書に、ある種のフェニルシロキサンマクロマーと2,6-ジオルガノフェノールとの酸化カップリングにより得られた熱可塑性難燃性シリコーン-ポリフェニレンエーテルグラフト共重合体が記載されている。難燃性高性

能熱可塑性樹脂であることに加えて、前記シリコーン-ポリフェニレンエーテルグラフト共重合体は燃焼終了後に約30重量%の膨張した残留物を生成することも分った。燃焼後に残存する残留物は、時として「チャー収率」として言及される。チャー収率は、1/2インチ×3/4インチ×1/16インチのポリマー成形試料を4.4ワット/cm²の熱流束を有する放射熱パネルから2インチのところに配置した後に燃焼させることにより測定することができる。チャーが炎の熱と基体との間に絶縁層を与え、そして煙発生を低減するためのメカニカルシールドの役割を果たすことから、望ましいチャーは膨張するチャーである。

【0004】

【発明の概要】 本発明は、以下に定義する臨界的モル%範囲の化学結合ジフェニルシロキシ単位又はメチルフェニルシロキシ単位又はこれらの混合物を含むフェニルシロキサン流体が、約2乃至15重量部にて約100重量部のポリフェニレンエーテルに混合した場合に、ポリフェニレンエーテルのピーク煙放出速度(P S R R)及び総煙量(STOT)を低減することができるという知見に基づいている。驚くべきことに、ポリフェニレンエーテル-フェニルシロキサンブレンドの成形試料を前記チャー収率を測定するための適切な条件下で試験した場合に、得られるチャーが膨張し、煙発生を低減するための熱絶縁バリアーの役割を果たすメカニカルシールドを形成することができた。

【0005】

【発明の説明】 本発明により、ポリフェニレンエーテルを該ポリフェニレンエーテル100重量部あたり2乃至15重量部のフェニルシロキサン流体とブレンドすることから成るポリフェニレンエーテルのピーク煙放出速度及び総煙量を低減する方法であって、前記フェニルシロキサン流体が約800乃至100,000の範囲の分子量を有し、そして式：

- (a) $(C_6 H_5)_2 SiO$,
- (b) $CH_3 (C_6 H_5) SiO$ 及び
- (c) $(CH_3)_2 SiO$

の化学結合単位から本質的に成り、前記フェニルシロキサン流体中に、(a)、(b)及び(c)の総モル数を基準として20乃至40モル%(a)、又は40乃至80モル%(b)、又は21乃至79モル%(a)及び(b)が存在する方法が提供される。

【0006】 本発明の実施に際して使用することができるポリフェニレンエーテルのいくつかは、式：

【0007】

【化1】

物の酸化カップリングにより製造される。特に有用で、そして容易に入手できるモノヒドロキシ芳香族化合物は、ポリマーがポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)の場合の2, 6-キシリノール(各Q¹がメチル基であり、そして各Q²が水素原子である)及び2, 3, 6-トリメチルフェノール(各Q¹及びQ²の1つがメチル基であり、そしてもう1つのQ²が水素原子である)である。

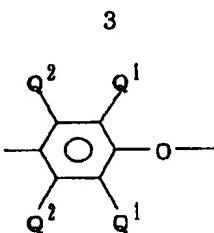
【0013】酸化カップリングによるポリフェニレンエーテルの製造に関しては、様々な触媒系が公知である。

- 10 触媒の選択に特に制限ではなく、そして公知の触媒の何れをも使用することができる。大抵、前記触媒系は、様々な他の物質との組合せで銅、マンガン又はコバルト化合物等の少なくとも1種の重金属化合物を含む。好適な触媒系の第1の群は、銅化合物を含むものから成る。この種の触媒が、例えば米国特許第3, 306, 874号、同3, 306, 875号、同3, 914, 266号及び同4, 028, 341号の各明細書に開示されている。それらは、通常第一銅又は第二銅イオン、及びハロゲン化物(即ち塩化物、臭化物又はヨウ化物)イオンの組合せである。

【0014】マンガン化合物を含む触媒系が、第2の好適な群を構成する。それらは、通常二価のマンガンがハロゲン化物、アルコキシド又はフェノキシド等のアニオノと組合せられたアルカリ性の系である。最も頻繁には、前記マンガンが例えばo-ヒドロキシアリールオキシム及びβ-ジケトン等の1種又はそれ以上の錯化剤及び/又はキレート化剤との錯体として存在する。そのほかに有用なのは、公知のコバルト含有触媒系である。

- 30 【0015】前記フェニルシロキサン流体は、100, 000まで、好ましくは800乃至5, 000の重量平均分子量を有することができる。これらの流体を、本発明に係わる難燃性ブレンドを製造するためにポリフェニレンエーテルとブレンドすることができる。これらのフェニルシロキサンは周知の物質であり、そしてエンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング、15巻、258乃至264頁、ジョン・ワイリー・アンド・サンズ、ニューヨーク(1989年) [Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 15, pages 258-264, John Wiley and Sons, New York (1989)] に示されている。例えば、本発明に係わるフェニルシロキサン流体を、最初にジメチルシリコーンストック(水解物の又は蒸留した環状化合物)とトリメチルシロキシ単位等の連鎖停止剤源とを平衡化させることにより製造することができる。フェニル置換基を有するシロキシ単位は、ジフェニルシロキサン又はメチルフェニルシロキサンとして導入することができる。殆

- 40 50 の場合、触媒失活後に前記平衡化流体を熱及び真空中に



【0008】の結合単位を有する。前記各単位の夫々において、各Q¹は夫々ハロゲン原子、第一級又は第二級低級アルキル基(即ち7個までの炭素原子を含むアルキル基)、フェニル基、ハロアルキル基、アミノアルキル基、炭化水素オキシ基又は少なくとも2個の炭素原子がハロゲン原子と酸素原子とを隔てているハロ炭化水素オキシ基であり、そして各Q²は夫々水素原子、ハロゲン原子、第一級又は第二級低級アルキル基、フェニル基、ハロアルキル基、炭化水素オキシ基又はQ¹に関して定義した様なハロ炭化水素オキシ基である。適切な第一級低級アルキル基の例は、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-アミル基、イソアミル基、2-メチルブチル基、n-ヘキシル基、2, 3-ジメチルブチル基、2-, 3-又は4-メチルペンチル基及び対応するヘプチル基である。第二級低級アルキル基の例は、イソプロピル基、sec-ブチル基及び3-ベンチル基である。好ましくは、全てのアルキル基が枝分れであるよりも寧ろ直鎖である。最も頻繁には、各Q¹がアルキル基又はフェニル基であり、とりわけ炭素数1乃至4のアルキル基であり、そして各Q²が水素原子である。

【0009】ホモポリマー及び共重合体の両方のポリフェニレンエーテルが含まれる。適切なホモポリマーは、例えば2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含むものである。適切な共重合体には、前記単位を例えば2, 3, 6-トリメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位と組合させて含むランダム共重合体が含まれる。

【0010】そのほかに含まれるのは、ヒドロキシ基とカップリング剤との反応生成物を含む一層高分子量のポリマーを生成させるために、カップリング剤を公知の様式で2個のポリフェニレンエーテル鎖のヒドロキシ基と反応させた、カップリングされたポリフェニレンエーテルである。カップリング剤の例は、低分子量ポリカーボネート、キノン、複素環式化合物及びホルマールである。

【0011】前記ポリフェニレンエーテルは、ゲル透過クロマトグラフィーで測定して、通常約3, 000乃至40, 000の範囲の数平均分子量及び約20, 000乃至80, 000の範囲の重量平均分子量を有する。固有粘度は、最も頻繁には、クロロホルム中、25°Cで測定して約0. 35乃至約0. 6 dL/gの範囲である。

【0012】前記ポリフェニレンエーテルは、典型的には少なくとも1種の対応するモノヒドロキシ芳香族化合

より揮発分除去処理する。前記ジメチルシロキサン骨格中に平衡化させたメチルフェニルシロキシ単位等のフェニル置換基が、得られるポリジオルガノシロキサンの熱及び酸化安定性を高めることが判明している。前記のかさばる基が前記メチルポリマーの結晶化を妨害するためには、ジメチルシロキサンと若干のメチルフェニルシロキサンとの共重合体は低流动点を有することが判明している。

【0016】前記のポリフェニレンエーテルとフェニルシロキサン流体との難燃性ブレンドは、成分をローラー混合又はかくはんし、その後ブレンドを成形可能な状態に溶融押出することにより製造することができる。そのほかに、前記成分の圧縮成形を用いることもできる。所望する場合、二酸化チタン、シリカ、ガラス繊維、炭化ケイ素ホイスカー、炭素繊維、クレー、タルク、雲母及び炭酸カルシウム等の不活性充填材を、最初のブレンドプロセスの間に前記ポリフェニレンエーテル及びフェニルシロキサン流体と混合することができる。前記充填材は、前記ポリフェニレンエーテル／フェニルシロキサン

流体ブレンド100重量部あたり充填材約1乃至50重量部の割合で使用することができる。

【0017】当業者が本発明をより良く実施できる様に、以下の実施例を限定のためにではなく例証のために示す。全ての部は、重量部である。

実施例1

市販のフェニルシロキサンと、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含む市販のポリフェニレンエーテルとのブレンドを、密封容器内で前記フェニルシロキサンを直接、予め乾燥させたポリフェニレンエーテル粉末に添加することにより調製した。混合物を、セラミックボールを使って1乃至2時間ロール混合した。使用したフェニルシロキサン流体を、下記表中に示した。ここで、「Φ」はフェニルであり、「Me」はメチルであり、「D」は平均の総合ジオルガノシロキシ単位数であり、「Term.」は末端単位であり、そして「TMS」はトリメチルシロキシである。

【0018】

【表1】

表1

フェニルシロキサン液体	液体の構成 (重量モル比)	粘度(センチストークス)	重平均分子量 <M _w >	数平均分子量 <M _n >	D	Term.
1	100Φ ₁	1000-1400	1600	750	2.1	ヒドロキシ
2	40Φ ₁ :60Me ₂	400-600	1600	400	4.2	TMS
3	40Φ ₁ :60Me ₂	350	600	400	1.5	TMS
4	32Φ ₁ :68Me ₂	32-60	1000	300	3.2	メトキシ
5	20Φ ₁ :80Me ₂	190-200	1700	1000	1.7	TMS
6	20Φ ₁ :80Me ₂	170-250	-	-	-	TMS
7	15Φ ₁ :85Me ₂	60	650	100	6	ヒドロキシ
8	5Φ ₁ :95Me ₂	100	8450	750	11.6	TMS
9	5Φ ₁ :95Me ₂	100	5700	1750	3.3	TMS
10	100ΦMe	500	2600	-	-	TMS
11	90ΦMe:10Me ₂	500	2600	-	-	TMS
12	500Me:50Me ₂	125	2050	1100	1.9	TMS
13	50ΦMe:50Me ₂	125	2150	1300	1.6	TMS

a 3の平衡化物

【0019】ポリフェニレンエーテルとフェニルシロキサンとのブレンドを、ロール混合直後にカーバー(Ca rver)プレスにより265乃至270°Cで、1.5乃至2分間、2トン圧で圧縮成形した。得られた2.5インチ×5インチ×1/16インチのブラークは、広範な透明度を有していた。UL-94試験のため、前記ブラークを5個の0.5インチ×5インチ×1/16インチ片に切断した。これらの試験片を、試験前に3日間室温で老化させた。

【0020】放射熱パネル(4.4ワット/cm²)下に1/2インチ×3/4インチ×1/16インチ(約700mg)の試験片を配置し、そして試料を20乃至30

0秒間予め加熱した後に点火して、全試料のチャーア率を測定した。前記チャーアを、たる形井戸状(径60mm、深さ30mm)に成形した針金ゲージを通して押圧し、そしてステンレス鋼ビーカー(60mm、深さ65mm)上に配置することでチャーアを1mm²以下の寸法にすることにより、チャーア体積を測定した。その後、予め秤量したチャーアを測容遠心分離管(10ml)内に注ぎ、そして10分間遠心分離した。遠心分離管から直接体積を測定し、そして単位質量あたりの体積を計算した。下記結果を得た。

【0021】
【表2】

フェニルシロキサン液体 量 (dl/hr)	光学透明度 ^a (1/16インチ)	UL-94		チャーハー率 (%)	チャーハー率 (m ¹ /g)	チャーハーの 性能 ^c
		透明	V-1			
なし	-	透明	7. 6.	30. 6	4. 5	A
1	5	透明	4. 4.	V-0	33. 0	4. 0
2	5	透明	2. 7.	V-0	29. 0	21. 1
2	8	透明	2. 1.	V-0	25. 7	24. 1
2	15	透明	1. 5.	V-0	25. 6	17. 0
3	5	透明	5. 1.	V-1	32. 2	約5
4	10	半透明	-	-	28. 1	21. 5
5	5	半透明	2. 8.	V-1	28. 5	8. 5
6	5	半透明	1. 8.	V-0	27. 2	14. 8
7	5	不透明	5. 5.	V-1	27. 9	約5
8	5	不透明	6. 5.	V-1	29. 2	5. 8
9	5	不透明	5. 8.	V-1	30. 6	約5
10	5	透明	2. 8.	V-0	28. 6	10. 2
11	5	透明	3. 7.	V-0	28. 9	10. 5
12	5	半透明	2. 5.	V-0	28. 4	19. 5
13	5	半透明	1. 6.	V-0	29. 7	21. 5

^a 目視で判定した。^b チャーハー率は、前記方法で測定した。^c Aは硬質の、小さな、そして脆いチャーであり、Bはかさばった、そして海綿状のチャーであり、Cは中程度にかさばった、そして海綿状のチャーである。

【0022】上記結果により、フェニルシロキサンとポリフェニレンエーテルとのブレンドが優れた難燃性を有することが示された。また、ジフェニルシロキシ単位の20乃至40モル%の範囲又はメチルフェニルシロキシ単位の40乃至80モル%の範囲が、燃焼の間に下層の基体に対する保護層の役割を果たすことができる、満足のいく、かさばった、そして海綿状のチャーを与えることができる。

実施例2

表1のいくつかのフェニルシロキサンと、2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル単位を含む固有粘度0. 46の市販のポリフェニレンエーテルとのブレンド

40 を、ヘンシェルミキサー内で前記フェニルシロキサンをポリフェニレンエーテル粉末に添加することにより調製した。混合物を急速にかくはんし、その後押出の前に80℃で4時間乾燥させた。

【0023】前記ブレンドを、ウエルディング・エンジニアーズ (Welding Engineers) 20m m (W/E-20) 対向回転型非離合式二軸押出機により押出した。パサデナ・ヒドロリクス社 (Pasadena Hydraulics Inc.) の成形機を用いて、押出物から6インチ×6インチ×1/16インチOSU プラークを圧縮成形した。各ブレンドの3個ずつのブラークを、35kW/m² の放射熱負荷下の水平配置で試

験し、そして熱及び煙放出のピーク速度 (PRHR、PSRR) 及び総熱及び煙放出量 (HTOT、STOT) を含む熱及び煙放出速度の連続測定値を、標準OSUプロトコル [ASTM法E 906-83] に準拠して30秒(5分)間集め、そして結果を表3に示した。28トンのエンゲル (Engel) 射出成形機を用いて押出物からUL-94試験片 (5インチ×1/2インチ×1*

* / 16インチ) を射出成形し、そして結果を表4に示した。

【0024】押出/射出成形品からのUL-94の結果が、ロール混合/圧縮成形からのUL-94の結果と合致した。

【0025】

【表3】

表3

添加剤	量 (phr)	PRHR 2分	HTOT 5分	PSRR	STOT 2分	STOT 5分
なし	-	321±12	230±25	444±16	691±57	473±52
2	5	136±11	81±16	346±20	338±67	160±32
3	5	263±26	140±15	435±10	552±41	307±20
4	5	102±9	71±16	327±32	247±55	127±22
5	5	141±14	86±7	355±8	363±93	171±30
9	5	200±8	120±50	419±27	544±56	288±121
10	5	194±6	100±1	395±18	502±11	242±5
13	5	117±11	59±15	252±14	292±84	90±25

【0026】

【表4】

表4

添加剤	量 (phr)	光学 透明度	平均1回目 燃焼 (秒)	平均2回目 燃焼 (秒)	範囲 (秒)	平均稍炎時 間 (FOT) (秒)	UL-94 等級
なし	-	透明	5.42	12.62	4.4-22.6	9.0	V-1
2	5	透明	1.92	1.00	0.8-2.6	1.5	V-0
3	5	透明	5.24	6.30	2.5-14.1	6.0	V-1
4	5	透明	2.26	1.76	0.9-3.1	2.0	V-0
5	5	半透明	2.48	1.58	0.9-3.5	2.0	V-0
9*	5	不透明	-	-	-	-	-
10	5	透明	5.12	6.38	1.6-17.9	5.8	V-1
13	5	透明	1.68	1.24	0.8-2.5	1.5	V-0

* 射出成形不能であった。

【0027】上記結果により、ピーク煙放出速度 (PSR) 及び総煙量 (STOT) が使用したフェニルシロキサンの種類に明らかに依存することが示された。膨張ブレンドは、非膨張物質よりも可成り低いPSR及びSTOTを有していた。例えば、非膨張ブレンドである3、9及び10に関する20乃至27%の低下に対して、5phrのブレンドである2、4、5及び13がポリフェニレンエーテル対照例と比べて47乃至64%低いPSRを有していた。また、膨張ブレンド2、4、

5及び13の5分でのSTOTが対照例より32乃至68%低いのに対して、非膨張ブレンド3、9及び10は対照例より僅かに8乃至14%だけ低いSTOTを有していた。

【0028】上記実施例は本発明の実施に際して用いることができる多くの変形例のほんの僅かに係わるが、本発明が実施例の前の記載で示した非常に多種多様なポリフェニレンエーテルとフェニルシロキサン流体とに係わることを理解すべきである。

フロントページの続き

(72)発明者 ジム・ファン・リー, ジュニア
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバ
ニイ、ドローブリッジ・ドライブ、11番